

1078 45403,883



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 16 167 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 16 167.3  
㉑ Anmeldetag: 18. 5. 92  
㉒ Offenlegungstag: 25. 11. 93

⑥ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 2/10**  
C 08 F 2/16  
D 21 H 21/10  
C 02 F 1/56  
C 10 M 119/00  
// C 08 F 220/54,  
220/34,226/00,  
228/02,212/00,  
220/10,214/00 (C10M  
119/00,119:06,  
119:24,119:12)B01F  
17/52

DE 42 16 167 A 1

㉗ Anmelder:  
Röhm GmbH, 84293 Darmstadt, DE

㉘ Erfinder:  
Meßner, Bernfried, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Quis,  
Peter, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Schmitt, Günter, Dr.,  
6100 Darmstadt, DE; Silva, Gabriele, 6100 Darmstadt,  
DE; Braum, Manfred, 6500 Mainz, DE

⑤4 Wasserlösliche Polymerdispersionen

⑤7 Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate, gebildet durch Polymerisation eines Gemisches A) aus verschiedenen Monomerbestandteilen a1), a2) und gegebenenfalls a3) in Gegenwart eines polymeren Dispergiemittels D, mit der Maßgabe, daß das Gemisch A) aus folgenden chemisch verschiedenen Monomerbestandteilen aufgebaut ist:  
a1) 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,  
a2) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls  
a3) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren,  
wobei sich die Monomerkomponenten a1), a2) und a3) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen,  
sowie daß die wasserlöslichen Polymerisate ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von mindestens  $10^6$  Dalton aufweisen.

DE 42 16 167 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 93 308 047/37

12/50

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Polymerdispersionen, enthaltend mindestens ein wasserlösliches Monomeres, mindestens ein hydrophobes Monomeres und gegebenenfalls mindestens ein amphiphiles Monomeres als monomere Bestandteile.

## Stand der Technik

Wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, als Entwässerungsmittel nach Abtrennung der wäßrigen Phase, als Retentionsmittel bei der Papierherstellung, als Bodenverbesserungsmittel oder als Dispergiermittel eingesetzt.

EP 170 394 beschreibt eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit bestehend aus Partikeln, aufgebaut aus einem hochmolekularen Polymergel, das Teilchengrößen von über 20 µm aufweist, in wäßriger Lösung. Die kontinuierliche Phase ist hierbei eine wäßrige Lösung, enthaltend ein Äquilibrierungsmittel, das den Wassergehalt der Gelpartikel mit dem Wasseranteil in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht hält und das somit eine Agglomeration der Gelpartikel verhindert. Als bevorzugte Äquilibrierungsmittel werden das Natriumsalz der Polyacrylsäure bzw. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet.

In EP 183 466 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Polymerdispersion beschrieben, gekennzeichnet durch Polymerisieren eines wasserlöslichen Monomeren unter Rühren in einer wäßrigen Lösung von wenigstens einem Salz in Gegenwart eines Dispergiermittels. Hierbei finden Polyole, Polyalkylenether, Alkalisalze der Polyacrylsäure und Alkalisalze der Poly-2-Acrylamid-2-methylpropanesulfonsäure als Dispergiermittel bzw. Salze, die in wäßriger Lösung das Polymerisat nicht solvatisieren, Verwendung. DE-PS 29 24 663 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus einer wasserlöslichen Polymermasse mit guter Stabilität und Fließfähigkeit, wobei das wasserlösliche Polymerisat wenigstens ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomeres enthält und wobei als Dispergiermittel Polyalkylenether, Polyethylenimin und andere, gegebenenfalls in Gegenwart von anorganischen Salzen, anwesend sein können. Die so hergestellte wäßrige Dispersion kann, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser, als Flockungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel und für weitere Anwendungen eingesetzt werden.

In JP Kokkai 59 108 074 werden Verdickungsmittel beschrieben, bestehend aus Polymerisaten in wäßriger Lösung, die als monomere Bestandteile (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, (Meth)acrylamide sowie Methyl- oder Ethylacrylat enthalten, mit Polyethylenglykol als Dispergiermittel.

## Aufgabe und Lösung

Die in EP 170 394 beschriebenen, Gelpartikel enthaltenden, wäßrigen Lösungen haben zum Nachteil, daß sie nach längeren Standzeiten stark erhöhte Viskositäten aufweisen, die nur durch die Anwendung von Schergefällen, wie beispielsweise Rühren, reduziert werden können. Die Flüssigkeitseigenschaften hängen hierbei von einem komplexen Gleichgewicht zwischen Polymerisat, Äquilibrierungsmittel, Wassergehalt und Teilchengröße der Gelpartikel ab.

In EP 183 466 werden wasserlösliche Polymerisate als Dispersionen in wäßrigen Salzlösungen unter Zuhilfenahme eines Dispergiermittels beansprucht. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist der hohe Salzgehalt der wäßrigen Phase (bis zu 30 Gew.-%) im Vergleich zu einem relativ geringen Polymerisat(= Wirkstoff-)gehalt (bis zu 20 Gew.-%), der bei bestimmten Anwendungen solcher Dispersionen zu Abwasserproblemen führt.

Nachteilig für die Verwendung von wäßrigen Dispersionen gemäß DE-PS 29 24 663 wirken sich die hohen Anteile an Dispergiermittel bezogen auf das wasserlösliche Polymerisat aus. Verwendet man o.g. Dispersionen beispielsweise als Flockungsmittel für elektrisch geladene Teilchen, so wird der Wirkstoff an hochmolekularen ionischen Polymeren durch das im Vergleich hierzu niedermolekulare Dispergiermittel reduziert.

Die nach JP Kokkai 59 108 075 hergestellten Polymerisate mit Verdickungswirkung besitzen mittlere Molekulargewichte  $M_w$  zwischen etwa  $10^5$  und  $5 \times 10^5$  Dalton (Gewichtsmittel), die für die Verwendung als Flockungsmittel deutlich zu niedrig sind.

Aus o.a. Stand der Technik resultiert die Aufgabe, wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität, einen hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff, ein hohes Polymerisat-Molekulargewicht und eine Salz-freie Wasserphase aufweisen.

Es wurde gefunden, daß wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate, gebildet durch Polymerisation eines Gemisches A) aus verschiedenen Monomerbestandteilen a1), a2) und gegebenenfalls a3) in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels D, dadurch gekennzeichnet, daß

- a1) für 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
- a2) für 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und
- a3) für 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren stehen, sowie daß die wasserlöslichen Polymerisate ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens  $5 \times 10^5$  Dalton aufweisen,

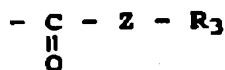
die o.a. Aufgabe hervorragend lösen.

In bevorzugten Ausführungen der Erfindung weist mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe auf, ist das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I:



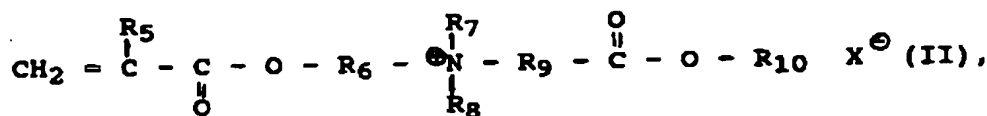
wobei R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl

R<sub>2</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für



mit R<sub>3</sub> für Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR<sub>3</sub> stehen kann. Unter Aryl sei insbesondere ggfls. mit C1- bis C4-Alkylresten substituiertes Phenyl oder Naphthyl verstanden.

Das amphiphile Monomere a3) ist bevorzugt eine Verbindung der Formel II:



wobei R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl,

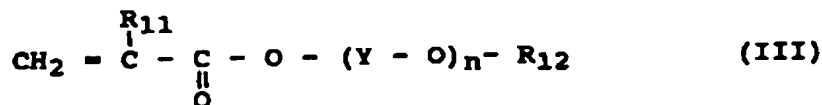
R<sub>6</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R<sub>9</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R<sub>10</sub> für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

sowie X<sup>⊖</sup> für Halogen, Pseudohalogen, -SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, Acetat stehen können, oder eine Verbindung der Formel III:



wobei R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl,

R<sub>12</sub> für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,

Y für Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen

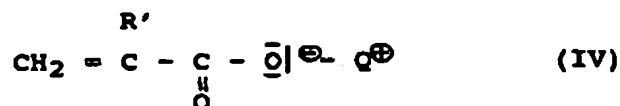
und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50 stehen können.

Als polymere Dispergiermittel werden bevorzugt mit dem dispergierten Polymer unverträgliche Polyelektrolyte mit mittleren Molekulargewichten (Gewichtsmittel) M<sub>w</sub> < 5 × 10<sup>5</sup> Dalton oder Polyalkylenether eingesetzt.

#### Durchführung der Erfindung

#### Die Monomeren a1), a2) und a3)

Als Monomere a1) können beispielsweise Salze der Acryl-, und/oder der Methacrylsäure der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden:

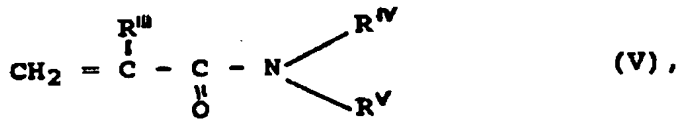


wobei R' für Wasserstoff oder Methyl und

Q für Alkalimetallionen, wie beispielsweise Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup>, Ammoniumionen, wie beispielsweise NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, <sup>+</sup>NR<sup>II</sup><sub>2</sub>H<sub>2</sub>, <sup>+</sup>NR<sup>II</sup><sub>3</sub>H oder NR<sup>II</sup><sub>4</sub> mit R<sup>II</sup> = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder weitere einwertige, positive geladene Ionen stehen können.

Zu Monomeren a1) der Formel IV gehören beispielsweise Natrium(meth)acrylat, Kalium(meth)acrylat oder Ammonium(meth)acrylat.

Desweiteren können beispielsweise die Acryl- und/oder die Methacrylsäure selbst als Monomerkomponente a1), sowie Methacrylamide der Formel V verwendet werden:



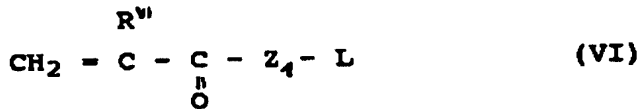
wobei R<sup>III</sup> für Wasserstoff oder Methyl sowie

R<sup>IV</sup> und R<sup>V</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für Hydroalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen können.

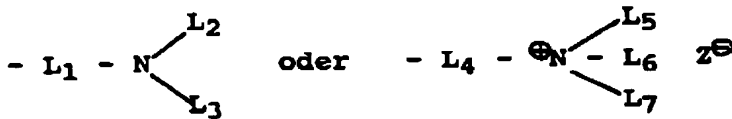
Als Monomere a1) der Formel V seien beispielhaft genannt:

(Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid sowie N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid.

Weiterhin können als Monomerkomponente a1) Monomere der Formel VI eingesetzt werden:



wobei R<sup>VI</sup> für Wasserstoff oder Methyl, L für die Gruppen



stehen und Z<sub>1</sub> für O, NH oder NR<sub>4</sub>

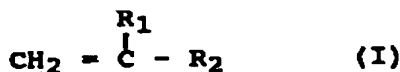
wobei L<sub>1</sub> und L<sub>4</sub> für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub> und L<sub>7</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie Z für Halogen, Acetat, —SO<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> oder SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> stehen können.

Beispielhaft für Monomere a1) der Formel VI seien genannt:

2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)butyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid oder 2-Hydroxyl-3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylatchlorid.

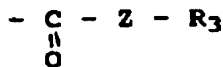
Als Monomerkomponenten a1) können weiterhin ethylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung von wasserlöslichen Monomeren befähigt sind, eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Styrolsulfonsäure, N-Vinylimidazol oder Diallyldimethylammoniumchlorid. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a1) angeführter wasserlöslicher Monomeren möglich.

Hydrophobe Monomere a2) können beispielsweise Monomere der Formel I sein:



wobei R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

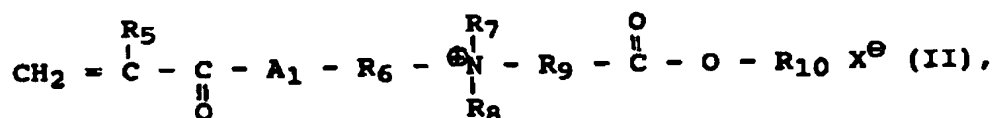
R<sub>2</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder für



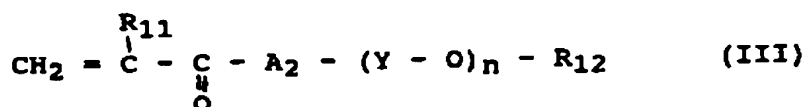
mit R<sub>3</sub> für Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen für Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR<sub>3</sub> stehen können.

Beispielhaft seien hierfür genannt: Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Vinyltoluol, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclooctan, Isobuten, 2-Methylbuten-1, Hexen-1, 2-Methylhexen-1, 2-Propylhexen-1, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclooctyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, 4-Methylphenyl(meth)acrylat, 4-Methoxyphenyl(meth)acrylat.

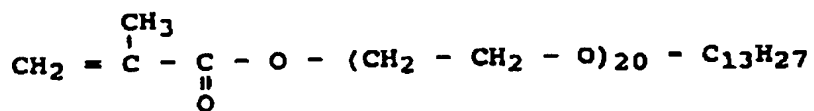
Desweiteren können als hydrophobe Monomere a2) eingesetzt werden: Ethylen, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylchlorid oder weitere überwiegend (ar)aliphatische Verbindungen mit polymerisierbaren Doppelbindungen. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a2) angeführter hydrophober Monomeren möglich. Amphiphile Monomere a3) können beispielsweise monomere Verbindungen der Formeln II oder III sein:



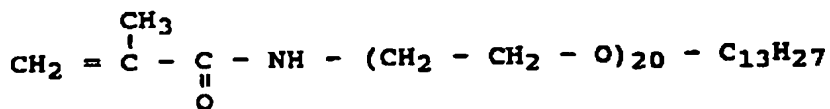
wobei A<sub>1</sub> für O, NH, NR<sub>4</sub> mit R<sub>4</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Methyl,  
 R<sub>6</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>9</sub> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 R<sub>10</sub> für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen  
 und X für Halogen, Pseudohalogen, SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> oder Acetat stehen können, bzw.



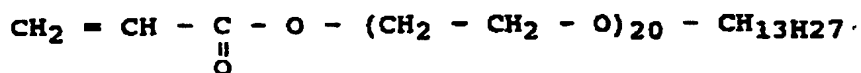
wobei A<sub>2</sub> für O, NH, NR<sub>13</sub> mit R<sub>13</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
 R<sub>11</sub> für Wasserstoff oder Methyl,  
 R<sub>12</sub> für Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,  
 Y für Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen  
 sowie n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50 stehen können.  
 Beispielhaft seien hierfür genannt:



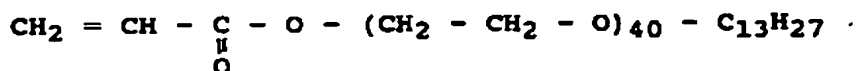
5



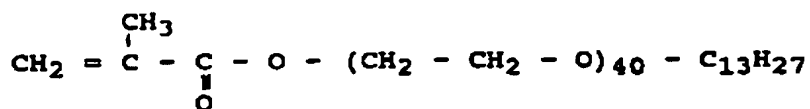
10



15

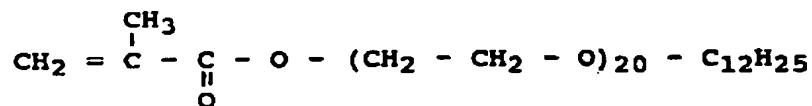


20

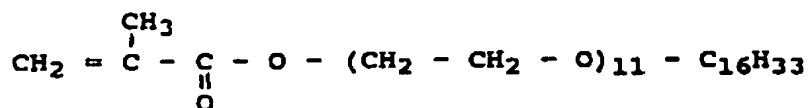


25

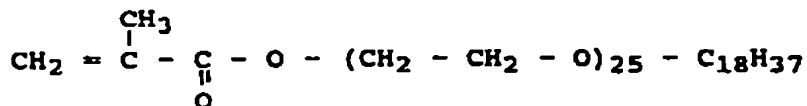
30



35

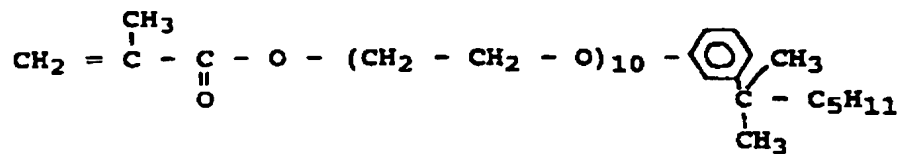


40



45

50

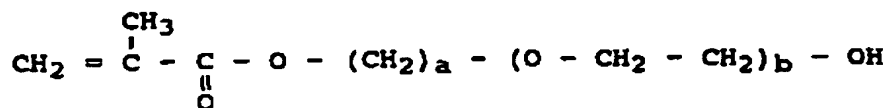


55

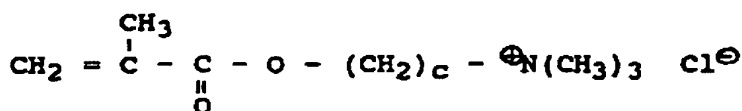
60

Desweiteren können als amphiphile Monomere a3) beispielsweise eingesetzt werden:

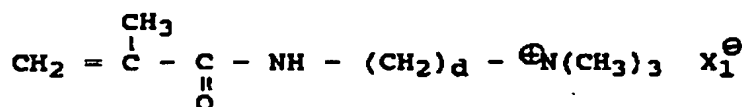
65



mit  $a = 6$  bis  $15$  und  $b = 1$  bis  $50$ ,

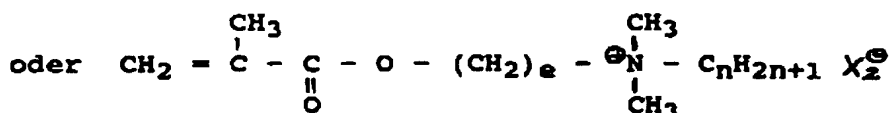


mit  $c = 6$  bis  $18$



mit  $\text{X}_1^- = \text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_3\text{CH}_3^-$

$d = 6$  bis  $18$



mit  $e = 2$  bis  $6$  und  $n = 6$  bis  $18$ .

$\text{X}_2^- = \text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_3\text{CH}_3^-$

Dabei sind auch Kombinationen verschiedener, unter a3) angeführter amphiphiler Monomeren möglich.

#### Das polymere Dispergiermittel D)

Das polymere Dispergiermittel unterscheidet sich signifikant in der chemischen Zusammensetzung und im mittleren Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von dem wasserlöslichen Polymerisat, bestehend aus dem Monomergemisch A), wobei das polymere Dispergiermittel D) mit dem wasserlöslichen Polymerisat unverträglich ist. Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der polymeren Dispergiermittel liegen im Bereich zwischen  $10^3$  bis  $5 \times 10^5$  Dalton, vorzugsweise zwischen  $10^4$  bis  $4 \times 10^5$  Dalton (zur Bestimmung von  $M_w$  vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, 1987).

Die polymeren Dispergiermittel D) enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen. Beispielhaft für die Polymerisate D) seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinylmethylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen o.g. Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid-Verbindungen.

Bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylen-1,4-ether eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate enthaltende Monomerbausteine wie z. B. Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat oder N,N-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid. Ganz besonders bevorzugt wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DAD-MAC) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  zwischen  $5 \times 10^4$  und  $4 \times 10^5$  Dalton als polymeres Dispergiermittel eingesetzt.

Dabei ist zu beachten, daß dispergiertes Polymerisat und Dispergiermittel nicht entgegengesetzt elektrisch

geladen sind. Desweiteren können niedermolekulare Emulgatoren mit einem Molekulargewicht  $< 10^3$  Dalton in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerdispersion eingesetzt werden.

#### Herstellung und Eigenschaften des wasserlöslichen Polymerisats aus dem Monomergemisch A) in wässriger Lösung

Die Menge des Monomergemischs A) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 5 und 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-Teilen. Werden die Monomeren a1) und ggfs a3) als wässrige Lösung eingesetzt, so wird der Wasseranteil dem Reaktionsmedium zugeschlagen. Die Menge des polymeren Dispergiermittels D) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 1 und 50 Gew.-Teilen, bevorzugt zwischen 5 und 40 Gew.-Teilen.

Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren (= Polymerisationsstarter) oder hochenergetische Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid, bevorzugt in Dimethylformamid gelöst, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfit eingesetzt. Der Anteil an Initiator, bezogen auf das Monomergemisch A), liegt gewöhnlich zwischen  $10^{-5}$  und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen  $10^{-4}$  und 1 Gew.-%, wobei der Initiator zu Beginn der Polymerisation vollständig oder teilweise mit nachfolgender Dosierung über den gesamten Polymerisatverlauf zugegeben werden kann. Ebenso kann das Monomergemisch A) vollständig am Anfang der Polymerisation oder teilweise als Zulauf über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt zwischen 0 und 100 Grad C, bevorzugt zwischen 40 und 55 Grad C. Vorzugsweise wird unter Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre polymerisiert. Der Endumsatz der Polymerisation liegt über 97 Gew.-% des Monomergemischs A), wofür im allgemeinen zwischen 1 und 8 Stunden Polymerisationsdauer erforderlich sind.

#### Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen zeichnen sich gemessen an der Polymerkonzentration und dem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats, bestehend aus Monomerbausteinen gemäß Gemisch A), durch eine überraschend niedrige Viskosität aus im Vergleich zu Polymerdispersionen bestehend aus Polymerisat ohne hydrophobe Monomerbausteine a2). Durch Einbau von amphiphilen Monomerbausteinen a3) kann die Viskosität der wässrigen Polymerdispersion weiter verringert werden. Dies verbessert die Handhabbarkeit von wässrigen Polymerdispersionen mit hohem Polymerisatanteil (und damit hohem Wirkstoffanteil) außerordentlich.

Bei Verdünnen der wässrigen Polymerdispersion mit Wasser steigt die aktuelle Viskosität auf ein sehr hohes Maximum, wobei das System klar wird. Hierbei wird die verdickende Wirkung des dispergierten Polymerisats deutlich. Dabei sind die Viskosität bei 1% Polymerisatgehalt und Flockungswerte (KSD) der wässrigen Polymerisatlösungen auf einem hohen Niveau, wobei das bevorzugt eingesetzte Dispergiermittel D) Poly-DADMAC gleichzeitig als Wirkstoff, d. h. als Störfänger für Kreislaufwasser und zur Unterstützung der Flockenbildung beispielsweise bei der Klärschlammkoagulation, fungiert.

Die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln gewährleistet eine sichere Handhabung (keine Entflammbarkeit) und eine ökologisch unbedenkliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen als Verdickungsmittel, Flockungshilfsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung und/oder als Bodenverbesserungsmittel. In isolierter oder wasserarmer Form kann das erfindungsgemäße Polymerisat als Entwässerungsmittel beispielsweise im Hygienebereich verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die physikalischen Daten wurden anhand folgender Normen bestimmt:

Dynamische Viskosität  $\eta$  [mPa · s] nach DIN 53018/53019

Flockungsverhalten KSD [s]: Kaolinsedimentation gemäß firmeninterner Vorschrift

Molekulargewicht  $M_w$ : per Gelpermeationschromatographie (Standard: Poly(2-Trimethyl-ammoniumethylacrylatchlorid).

#### Beispiele

##### Beispiel 1

428,6 g einer 35%igen wässrigen Poly-DADMAC-Lösung, 60 g Acrylamid 93,8 g einer 80%-igen wässrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylatchlorid-Lösung, 15 g Ethylacrylat und 402,6 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit  $N_2$  entgast und unter Rühren auf 53 Grad C erwärmt.

Anschließend werden 0,15 g Azodiisobutyronitril (AIBN) gelöst in 1,36 g Dimethylformamid (DMF) hinzugefügt. Nach 3 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIBN gelöst in 1,35 g DMF hinzugefügt.

Die Polymerisation ist nach einer weiteren Stunde beendet.

Die dynamische Viskosität der wässrigen Polymerdispersion beträgt  $\eta_1 = 73\,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Die dynamische Viskosität einer 1%-igen wässrigen Lösung des Polymerisats beträgt  $\eta_2 = 992 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Die Flockungswerte betragen:

KSD 1 = 10,6 sec.



KSD 2 = 12,9 sec.

Das Molekulargewicht  $M_w$  des Polymerisats beträgt  $M_w > 10^6$  Dalton.

## Beispiel 2

371,5 g einer 35%igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 52 g Acrylamid, 81,3 g einer 80%igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung 13 g Ethylacrylat und 482,2 g Wasser werden gemäß Beispiel 1 polymerisiert.

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion gemäß Beispiel 2 beträgt  $\eta_1 = 16\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Die dynamische Viskosität einer 1%igen wäßrigen Lösung des Polymerisats beträgt  $\eta_2 = 882 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Die Flockungswerte betragen:

KSD 1 = 12,5 sec.

KSD 2 = 16,4 sec.

## Beispiel 3

428,6 g einer 35%igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 57 g Acrylamid, 93,8 g einer 80%-igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummacrylatchlorid-Lösung, 15 g Ethylacrylat, 3 g Methacrylsäureester von 20 Ethylenoxid-Einheiten mit einer endständigen  $C_{13}H_{27}$ -Gruppe und 402,6 g Wasser werden gemäß Beispiel 1 polymerisiert.

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt  $\eta_1 = 32\,900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .Die dynamische Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung des Polymerisats beträgt  $\eta_2 = 520 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Die Flockungswerte betragen:

KSD1 = 13,7 sec.

KSD2 = 19,8 sec.

## Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersion wasserlöslicher Polymerisate, gebildet durch Polymerisation eines Gemisches A) aus verschiedenen Monomerbestandteilen a1), a2) und gegebenenfalls a3) in Gegenwart eines polymeren Dispergiermittels D), dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch A) aus folgenden chemisch verschiedenen Monomerbestandteilen aufgebaut ist:

a1) 99 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren

a2) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls

a3) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren, wobei sich die Monomerkomponenten

a1), a2) und a3) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen,

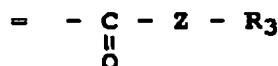
sowie daß die wasserlöslichen Polymerisate ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von mindestens  $10^6$  Dalton aufweisen.

2. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe aufweist.

3. Wäßrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Monomere a2) eine Verbindung der Formel I ist:

wobei  $R_1$  = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

$R_2$  = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder



mit  $R_3$  = Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Z = O, NH oder  $\text{NR}_3$  sind.

4. Wäßrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere a3) eine Verbindung der Formel II ist:

wobei  $A_1$  = O, NH,  $\text{NR}_4$  mit  $R_4$  = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

R<sub>5</sub> = Wasserstoff oder Methyl

R<sub>6</sub> = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

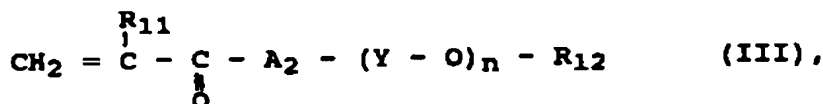
R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> = unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

R<sub>9</sub> = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

R<sub>10</sub> = Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

und X<sup>⊖</sup> = Halogen, Pseudohalogen, Acetat oder SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> sind.

5. Wäßrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere eine Verbindung der Formel III ist:



wobei A<sub>2</sub> = O, NH, NR<sub>13</sub> mit R<sub>13</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

R<sub>11</sub> = Wasserstoff oder Methyl

R<sub>12</sub> = Alkylrest, Arylrest und/oder Aralkylrest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen

Y = Alkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen

und n = ganze Zahl zwischen 1 und 50 sind.

6. Wäßrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsmittel D) ein Polyelektrolyt mit einem Molekulargewicht M<sub>w</sub> < 5 × 10<sup>5</sup> Dalton ist.

7. Wäßrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsmittel D) ein Polyalkylenether ist, wobei die Alkylengruppen 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

8. Verwendung der wäßrigen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Flockungsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Entwässerungsmittel und/oder als Bodenverbesserungsmittel.